

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 7 日
Date of Application:

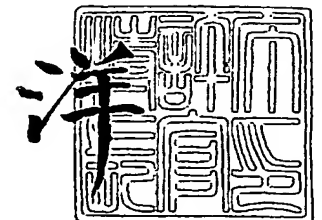
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 4 8 4 9 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 8 4 9 6]

出 願 人 保 土 谷 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0314HP3
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 39/08
C07C 39/15
C07C 37/20

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 7 番 4 3 号 保土谷化学工業株式会
社横浜工場内
【氏名】 海部 伸男

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 7 番 4 3 号 保土谷化学工業株式会
社横浜工場内
【氏名】 中岡 弘吏

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 7 番 4 3 号 保土谷化学工業株式会
社横浜工場内
【氏名】 肥沼 尚俊

【特許出願人】
【識別番号】 000005315
【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区堀川町 6 6 番地 2
【氏名又は名称】 保土谷化学工業株式会社
【代表者】 岡本 ▲昂▼
【電話番号】 044-549-6636

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 045621
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

水溶媒中に(A)レゾルシンを水100重量部に対して20~40重量部添加し、(B)無機塩を水100重量部に対して20~80重量部添加し、(C)溶解パラメータ9.0~11.0の有機溶媒を(A)レゾルシン100重量部に対して10~100重量部添加し、(C)有機溶媒の沸点以下の液温で攪拌して、固形分の残存しない2相系とし、触媒量の(D)有機酸または無機酸を添加し、反応系を0~60℃に維持しながら、(E)1~40%ホルマリンを、(A)レゾルシンに対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3~0.7mol比となるような量を、攪拌下に1~120分間かけて滴下し、滴下終了後さらに10~60分間攪拌して液液不均一反応を進行させる。反応系の温度を維持しながら静置して2層に分離させ、水層を除去し、有機溶媒層である反応生成物層に(C)の有機溶媒を反応生成物量と等量~5倍量添加して希釈し、この有機溶媒量の半量の水を添加して、沸点以下の温度を維持しながら反応系を攪拌し、静置後2層に分離させて水層を除去する。再び有機溶媒層に(C)の有機溶媒を反応生成物重量の2~10倍量添加して希釈し、水と有機溶媒の共沸温度で蒸留を行い脱水する。次に室温に冷却してから固形分をろ過して除去することによって、レゾルシンホルマリン樹脂を得ることを特徴とする、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減された、1段階の反応によるレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

【請求項 2】

前記したレゾルシンホルマリン樹脂に対して、重量で2.5~5倍量の水を添加し、1~30%アンモニア水を添加して蒸留し、(C)の有機溶媒を蒸留によって除去して最終的に、反応生成物濃度30~80%、pH6~10の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得ることを特徴とする、請求項1記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減された、1段階の反応によるレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

【請求項 3】

前記した(B)無機塩がアルカリ金属およびアルカリ土類金属の中から選択される1種または2種以上の陽イオンと、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンまたはチオシアン酸イオンの中から選択される1種または2種以上の陰イオンからなる塩である、請求項1または請求項2記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減された、1段階の反応によるレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

【請求項 4】

前記した(B)無機塩が塩化カルシウムである、請求項1~請求項3いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減された、1段階の反応によるレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

【請求項 5】

前記した(C)溶解パラメータ9.0~11.0の有機溶媒の添加量が、(A)レゾルシン100重量部に対して、30~50重量部である、請求項1~請求項4いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減された、1段階の反応によるレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

【請求項 6】

前記した(C)溶解パラメータ9.0~11.0の有機溶媒が、メチルエチルケトンである、請求項1~請求項5いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減された、1段階の反応によるレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

【請求項 7】

前記した(D)有機酸または無機酸が、塩酸である、請求項1~請求項6いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減された、1段階の反応によるレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

【請求項 8】

前記した(E)ホルマリン中のホルムアルデヒドモル数が、(A)レゾルシンのモル数に対して、ホルムアルデヒド／レゾルシン＝0.6～0.7 mol比である、請求項1～請求項7いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減された、1段階の反応によるレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

【請求項 9】

前記した(E)ホルマリンの滴下時間が、20～60時間である、請求項1～請求項8いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減された、1段階の反応によるレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

【請求項 10】

前記したレゾルシンホルマリン樹脂中の、レゾルシン単量体含有量が9%未満であり、レゾルシン5核体含有量が45%未満であることを特徴とする、請求項1～請求項9いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減された、1段階の反応によるレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

【技術分野】

【0001】

本発明は、レゾルシンホルマリン樹脂の分子量を調節することによって、レゾルシン単量体含有量およびレゾルシン5核体以上の含有量の低減された、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、レゾルシンホルマリン樹脂は硬化速度が速いので、接着剤、合板、集成材、表面被覆剤等に使用され、特にゴムや繊維に対する接着力が優れているので、タイヤ用接着剤、ゴムホース用接着剤として使用されている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照）。

【0003】

レゾルシンホルマリン樹脂を接着剤として使用する場合、レゾルシンホルマリン樹脂が十分な流動性を有していること、および溶媒が共存している場合には均一に溶解していることが要求される。流動性に着目した場合、重縮合物の構成成分の中からレゾルシン5核体以上の構成比を低減させることによって、十分な流動性が得られることが経験的に知られている。レゾルシン5核体以上になると、3次元構造のものの比率が急に高くなるために、流動性が失われると考えられている。また、流動性を付与するために有機溶媒で希釈することも考えられるが、有機溶媒の使用は作業環境の悪化、接着力低下の可能性を有しているので好ましくない。有機溶媒を使用しないで、アニオン界面活性剤によって水中に分散させて接着剤とする方法もあるが（例えば、特許文献4参照）、水分散系の長期安定性という点で不安を残している。

【0004】

【特許文献1】特開平4-148920号公報

【特許文献2】特開平6-100850号公報

【特許文献3】特開2000-178849号公報

【特許文献4】特開昭57-167342号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述のように、重縮合物の構成成分の中からレゾルシン5核体以上の構成比を低減させることによって、溶媒が水の場合十分な流動性が得られることが知られているが、レゾルシン5核体以上の構成比を低減させるように反応条件をゆるやかに設定した場合、生成物の分子量分布が単に低分子側にずれるだけの結果となり、通常は逆に未反応レゾルシン（レゾルシン1核体）濃度が高くなってしまふ。レゾルシン濃度が高くなると、接着剤使用時にレゾルシンが昇華して、作業環境を悪化させ、接着力をも低下させる可能性があるのが好ましくない。逆に未反応レゾルシン濃度を低下させるために反応条件を激しくすると、5核体以上のレゾルシン多核体が大量に生成してしまふ好ましくない。また反応が水系で行われることから、反応終了後に高濃度の塩を添加して高分子量成分の溶解度を低下させ、析出後除去する方法が考えられる。しかしこの方法は、塩析工程をさらに付加させる必要があつて不利であり、またレゾルシンホルマリン樹脂中に残存する無機塩による接着力低下、無機塩に起因する被着体の腐食が懸念され、実施されていない。この塩析工程を付加させないで、1段反応であっても5核体以上の構成比を増加させない工夫が開示されている（例えば、特許文献5参照）。レゾルシン多核体の溶解度を低下させるために、反応系に大量の塩を共存させる方法であるが、この方法では水相から析出したレゾルシン多核体がガム状になってしまうので、レゾルシン、レゾルシン2核体、レゾルシン3核体までもがガム状物質に採り込まれる結果、反応速度の低下を招いて反応時間が長くなってしまふ。工業的製造においては、長時間反応におけるガム状物質の生成は、攪拌停止、送液

系のつまり等を起こすので採用不可能である。

【0006】

【特許文献5】特開 2003-277308号公報

【0007】

本発明は、塩を含有せず、水溶液にした場合に適度な流動性を有し、1段階の反応でレゾルシン単量体含有量およびレゾルシン5核体以上の含有量の双方を低減することのできる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

レゾルシンホルマリン樹脂は水溶性を有し、また一部の有機溶媒にも可溶で、溶解能力が水か有機溶媒かの一方に偏ることが無いので、液液分配等、有機溶媒を利用する着想には結びつきにくいところである。しかし本発明者らは、有機溶媒の溶解特性（溶解パラメーター）に着目し、レゾルシンとホルマリンとの反応について種々の角度から検討した結果、特定範囲の有機溶媒を使用する液液不均一反応を採用することにより、レゾルシン単量体含有量およびレゾルシン5核体以上の含有量の双方を同時に低減させることができることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち本発明は、水溶媒中に(A)レゾルシンを水100重量部に対して20~40重量部添加し、(B)無機塩を水100重量部に対して20~80重量部添加し、(C)溶解パラメーター9.0~11.0の有機溶媒を(A)レゾルシン100重量部に対して10~100重量部添加し、(C)有機溶媒の沸点以下の液温で攪拌して、固形分の残存しない2相系とし、触媒量の(D)有機酸または無機酸を添加し、反応系を0~60℃に維持しながら、(E)1~40%ホルマリンを、(A)レゾルシンに対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3~0.7mol比となるような量を、攪拌下に1~120分間かけて滴下し、滴下終了後さらに10~60分間攪拌して液液不均一反応を進行させる。反応系の温度を維持しながら静置して2層に分離させ、水層を除去し、有機溶媒層である反応生成物層に(C)の有機溶媒を反応生成物量と等量~5倍量添加して希釈し、この有機溶媒量の半量の水を添加して、沸点以下の温度を維持しながら反応系を攪拌し、静置後2層に分離させて水層を除去する。再び有機溶媒層に(C)の有機溶媒を反応生成物重量の2~10倍量添加して希釈し、水と有機溶媒の共沸温度で蒸留を行い脱水する。次に室温に冷却してから固形分をろ過して除去することによって、レゾルシンホルマリン樹脂を得ることを特徴とする、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減された、1段階の反応によるレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法である。

【0010】

また本発明は前記したレゾルシンホルマリン樹脂に対して、重量で2.5~5倍量の水を添加し、1~30%アンモニア水を添加して蒸留し、(C)の有機溶媒を蒸留によって除去して最終的に、反応生成物濃度30~80%、pH6~10の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得ることも特徴としている。

【0011】

本発明のレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法は、液液不均一反応を採用したことを特徴としているが、液液不均一反応を採用したことによる利点は次の通りである。(1)水相における反応の方が早いので、未反応レゾルシン量を低減することができる。(2)反応の進行に伴ってレゾルシン多核体(特に3次元構造が存在する4核体以上)の水相における溶解度が急激に低下し、有機相に移行するので、5核体以上のレゾルシン多核体の生成が抑制される。(3)反応が水相と有機相の両相で進行するので、反応時間を短縮することができる。(4)レゾルシンとホルマリンとの1段階の反応で完結し、反応後にレゾルシン多核体を除去するための工程を必要としない。(5)以上の理由から、未反応レゾルシンおよびレゾルシン多核体双方の生成量を減少させることができ、反応時間を短縮することができ、しかも1段階の反応で完結することができるので、コスト的に有利である。

【0012】

本発明のレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法に使用される(B)無機塩としては、アルカリ金属のリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、アルカリ土類金属のマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられる。(B)無機塩の陰イオンとしては、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンまたはチオシアン酸イオンが挙げられる。

【0013】

(B)上記した無機塩は単独でまたは2種以上を混合して使用することもできる。これらの無機塩は水100重量部に対して20~80重量部、好ましくは水100重量部に対して30~50重量部使用される。いずれにせよこれらの無機塩は、水に対する溶解度の範囲内で使用される。

【0014】

本発明のレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法に使用される(C)溶解パラメーター9.0~11.0の有機溶媒としては具体的に、1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジブロモメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、クロロベンゼン、アニソール、アセトフェノンが挙げられる。またこれらの有機溶媒を2種以上混合して使用することもできる。その使用量としては、レゾルシン100重量部に対して10~100重量部が適している。溶解パラメーターとして9.0~11.0を採用したのは、11.0を超えると水相におけるレゾルシン多核体の溶解度が高くなって適さず、また、9.0未満になると有機溶媒相におけるレゾルシン多核体の溶解度が低下して、固体となって析出するので適さないことに基づいている。

【0015】

本発明のレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法に触媒として使用される(D)有機酸または無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等が挙げられる。

【0016】

また本発明において、無機塩を完全に除去した後のレゾルシンホルマリン樹脂の有機溶媒溶液に、レゾルシンホルマリン樹脂に対して、重量で2.5~5倍量の水を添加し、アンモニア水を添加して蒸留し、有機溶媒を蒸留によって除去して、最終的に反応生成物濃度30~80%、好ましくは反応生成物濃度40~60%、pH6~10、好ましくはpH7~9の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得る工程は、本発明のレゾルシンホルマリン樹脂が次工程において使用され易い形態にしたものである。また、レゾルシンホルマリン樹脂に対して、重量で2.5~5倍量の水を添加しているが、共沸蒸留によって最終的に有機溶媒残量を1%以下にするのに十分な水の量という意味であり、2.5~5倍量から外れることは差し支え無い。

【0017】

本発明のレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法に使用されるアンモニア水の、濃度および使用量は、系全体を弱酸性~弱アルカリ性、好ましくは弱アルカリ性に調整するために必要な量でよい。この場合、アンモニウムイオンがレゾルシンホルマリン樹脂の水酸基と有機塩を形成する可能性もある。

【発明の効果】

【0018】

本発明の製造方法は液液不均一反応を採用しているので、レゾルシン単量体含有量およびレゾルシン5核体以上の含有量の双方を低減することができる。反応時間を短縮することができ、しかも1段階の反応で完結することができるので、工業的生産が可能であり、コスト的にも有利である。また、本発明の製造方法によれば、無機塩を含有せず、水溶液にした場合に適度な流動性を有する、レゾルシンホルマリン樹脂を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明に使用する反応槽は、酸触媒反応を行うので、耐酸性のものであれば通常の装置を使用することができる。本発明で採用する反応温度は、使用する有機溶媒の沸点以下であることが望ましい。また、塩を水中に高濃度に溶解させる必要があるため、溶解度を確保するために室温よりもある程度高い温度にする必要がある。反応温度として0～60℃、好ましくは30～50℃が採用される。

【0020】

本発明で使用する有機溶媒は、蒸留で分離された後に再蒸留して、回収再使用することができる。また本発明で使用する塩は、分離後回収して再使用することができる。

【0021】

本発明で使用する(E)ホルマリン中のホルムアルデヒド濃度は、1～40%、好ましくは30～40%である。またホルマリンの使用量は、ホルマリン中のホルムアルデヒドモル数が、(A)レゾルシンに対して、ホルマリン/レゾルシン=0.3～0.7mol比、好ましくはホルマリン/レゾルシン=0.5～0.7mol比となるような量である。

【0022】

以下、実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。

【実施例1】

【0023】

耐酸性の500リットル反応槽に水270kg、塩化カルシウム170kg、レゾルシン74kgを入れ、50℃で溶解させた後、メチルエチルケトン30kg、35%塩酸0.9kgを反応槽に入れた。反応系を50℃に維持しながら、37%ホルマリン33kgを30分間かけて滴下し、滴下終了後さらに30分間攪拌して液液不均一反応を進行させた。反応系の温度を維持しながら静置して2層に分離させ、下層の水相を抜き取った。有機相をメチルエチルケトン200kgで希釈し、水100kgを添加して、更に同一温度を維持しながら反応系を30分間攪拌し、静置後2層に分離させて水相を抜き取った。再びメチルエチルケトン400kgで希釈し、水とメチルエチルケトンの共沸温度で蒸留を行い脱水した。次に室温に冷却してから固形分の塩化カルシウムをろ過して除去して、レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。

【実施例2】

【0024】

【実施例1】で得られたレゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を、再度反応槽に入れ、水200kgを添加し、28%アンモニア水27kgを添加して共沸温度で蒸留を行い、メチルエチルケトン除去し、水分量を減量させて、目的とする固形分が約50%の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得た。この固形分が約50%のレゾルシンホルマリン樹脂水溶液は無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減されたレゾルシンホルマリン樹脂である。

【実施例3】

【0025】

【実施例2】で得られたレゾルシンホルマリン樹脂をテトラヒドロフランに溶解させて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析を行い、未反応レゾルシン～レゾルシン5核体以上の分布を測定した。結果を【図1】に示した。また次に、得られたクロマトグラムのピーク面積比を示した。

レゾルシン-----8.1%
レゾルシン2核体-----19.9%
レゾルシン3核体-----18.7%
レゾルシン4核体-----14.5%
レゾルシン5核体以上---38.9%

【0026】

また、この時のゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析条件を次に示した。

測定機種：東ソー製HLC-8020

カラム：(G-2000)+(G-2000)+(G-4000)

カラム温度: 40℃

溶媒: テトラヒドロフラン

流量: 1 ml/min

【0027】

〔比較例 1〕

2 リットル三ツ口フラスコに水 265 g、塩化カルシウム 170 g、レゾルシン 63 g を入れ、50℃で溶解させた後、35%塩酸 0.8 g を反応槽に入れた。反応系を 50℃に維持しながら、37%ホルマリン 26 g を 5 時間かけて滴下し、滴下終了後さらに 1 時間攪拌して固液不均一反応を進行させた。生成したレゾルシン多核体はガム状となって、攪拌棒にからみつき、後処理が非常にやっかいであった。水相を廃棄した後 39%塩化カルシウム水溶液 400 g でガム状物質を洗浄した。洗浄液を除去した後、ガム状物質を減圧乾燥し、メチルエチルケトン 240 g で溶解し、不溶分をろ別した後に再度減圧下乾燥させた。実施例の反応に比較すると、はるかに長時間の反応を要した。以上のことから、この反応を工業的規模に拡大することはむずかしいと判断された。

【0028】

〔比較例 2〕

1 リットル三ツ口フラスコに水 150 g、レゾルシン 63 g を入れ、50℃で溶解させた後、35%塩酸 0.8 g を反応槽に入れた。反応系を 50℃に維持しながら、37%ホルマリン 26 g を 5 時間かけて滴下し、滴下終了後さらに 1 時間攪拌して反応を進行させた。水相を廃棄した後、水 400 g で洗浄した。洗浄液を除去した後、減圧乾燥し、メチルエチルケトン 240 g で溶解し、不溶分をろ別した後に再度減圧下乾燥させた。この反応生成物に水を加えて、溶解させることを試みたが、水溶液にすることができなかった。

【産業上の利用可能性】

【0029】

本発明のレゾルシンホルマリン樹脂は、無機塩を含有せず、適度な流動性を有しており、ゴムや繊維への接着力が優れているので、タイヤ用接着剤、ゴムホース用接着剤として有用である。

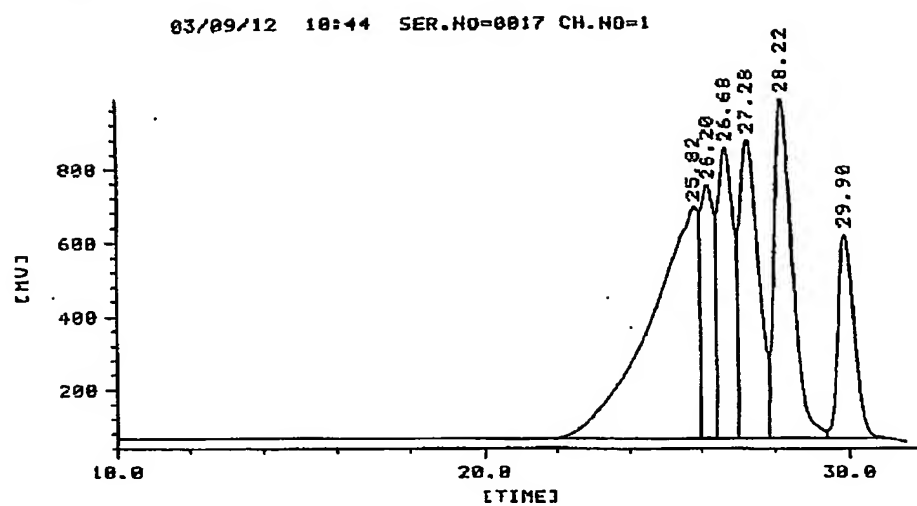
【図面の簡単な説明】

【0030】

【図 1】 実施例 3 で得られたゲルパーミエーションクロマトグラム

【書類名】図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】塩を含有せず、水溶液にした場合に適度な流動性を有し、レゾルシン単量体含有量およびレゾルシン5核体以上の含有量の双方を低減することのできる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法を提供すること。

【解決手段】水溶媒中にレゾルシン、無機塩、溶解パラメーター9.0～11.0の有機溶媒を添加し、攪拌して固形分の残存しない2相系とし、酸触媒を添加し、反応系にホルマリンを滴下し、液液不均一反応を進行させる。水層を除去し、反応生成物層に有機溶媒と、この有機溶媒量の半量の水を添加して攪拌し、静置後水層を除去する。再び有機溶媒を添加して希釈し、蒸留を行い脱水する。固形分をろ過して除去することによって、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体含有量の低減されたレゾルシンホルマリン樹脂を得る。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 4 8 4 9 6
受付番号	5 0 3 0 1 6 7 0 8 3 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年10月 7日

特願 2 0 0 3 - 3 4 8 4 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 3 1 5]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 1 1 月 1 3 日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町 6 6 番地 2

氏 名 保土谷化学工業株式会社

）

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/015095

International filing date: 06 October 2004 (06.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-348496
Filing date: 07 October 2003 (07.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse